

PERHITUNGAN KOEFISIEN PERPINDAHAN MASSA PADA PUROLITE SEBAGAI RESIN PENUKAR ION

Hadiatni Rita P., Gracy Apprisiani W., dan Syarif Rahman
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas
Surabaya

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mencari adsorption isotherm dari resin Purolite C-100E serta koefisien perpindahan massa volumetrik antara liquid dengan solid pada proses kontinyu. Pada penelitian ini dipakai larutan Ca^{++} sebagai larutan sampel.

Persamaan empiris adsorpsi isotherm untuk menentukan konsentrasi kesetimbangan dilakukan secara batch dengan jumlah resin yang berbeda – beda dengan larutan sampel yang terdiri dari larutan Ca^{++} pada konsentrasi tertentu.

Dari hubungan konsentrasi kesetimbangan Ca^* dengan massa solut teradsorp/ massa resin didapatkan persamaan Langmuir Adsorption Isotherm dengan harga $R^2 = 0,9677$.

Hasil penelitian dengan menggambarkan kurva breakthrough, menunjukkan bahwa waktu penggantian resin Purolite C-100E untuk proses ini adalah pada laju alir (1,2459 – 2,5809) m/s dan tinggi resin 0,27 m dilakukan setelah selang waktu (240 – 1860) menit.

Kata kunci : adsorption isotherm, resin Purolite C-100E, koefisien perpindahan massa volumetrik, persamaan Langmuir Adsorption Isotherm, kurva breakthrough.

PENDAHULUAN

• Latar Belakang

Proses pertukaran ion merupakan reaksi kimia antara ion-ion dalam fase liquid dengan ion-ion dalam fase solid. Ion - ion tertentu dalam larutan akan diadsorb oleh *exchanger solid*, karena *electroneutrality* harus dipertahankan maka *exchanger solid* akan melepaskan ionnya ke larutan sebagai pengganti ion yang diadsorb. Sebagai contoh, pada pelunakan air dengan proses pertukaran ion, ion-ion Kalsium dan Magnesium dihilangkan dari dalam air dan *exchanger solid* melepaskan ion-ion Natrium sebagai pengganti ion-ion Kalsium dan Magnesium yang dihilangkan. Reaksi berjalan secara stoikiometri serta reversible dan mengikuti hukum perpindahan massa.

Purolite adalah salah satu resin penukar ion yang banyak digunakan dalam aplikasi pelunakan air umpan boiler, namun dalam perhitungan koefisien perpindahan massanya selama ini secara sederhana dianggap sebagai adsorben, sedangkan fenomena penukar ion itu sendiri kurang diperhatikan. Sebagai bahan yang akan ditukar ionnya adalah ion Ca^{2+} , dipilih karena merupakan ion utama yang harus dihilangkan pada air umpan boiler.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari koefisien perpindahan massa penukar ion dan termasuk didalamnya mencari titik breakpoint dan breakthrough. Hal ini berguna untuk mengetahui kapan suatu resin dalam ion exchanger harus diregenerasi.

• Perumusan Masalah

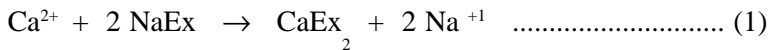
Penelitian ini ditujukan pada perhitungan koefisien perpindahan massa dari resin penukar Purolite C – 100 E dalam aplikasi untuk suplai air umpan boiler yang digunakan untuk memproduksi *steam* oleh industri.

Hasil yang diharapkan adalah besarnya koefisien perpindahan massa, kurva *breakthrough* dan titik *breakpoint*.

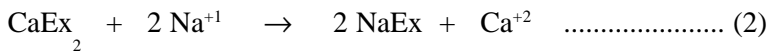
• Tinjauan Teori

Reaksi Kimia Pada Proses Pertukaran Ion

Pelunakan air dengan *exchanger solid*, baik zeolite maupun resin sintetis, ditunjukkan oleh reaksi sebagai berikut : (Reynold, 1982)



dimana Ex menunjukkan *exchanger solid*. Seperti ditunjukkan pada reaksi diatas, air dapat dilunakkan dengan menukar Na^{+1} dari *exchanger solid* dengan Ca^{2+} dalam air. Setelah solid jenuh oleh Ca^{2+} maka dilakukan regenerasi dengan menggunakan larutan garam kuat, karena reaksinya reversible. Reaksi regenerasi dapat dinyatakan sebagai berikut :



Setelah regenerasi, *exchanger solid* dicuci untuk menghilangkan sisa garam dan dipersiapkan lagi untuk melunakkan air.

Tahapan – tahapan yang terjadi dalam ion exchange adalah :

1. Lepasnya ion dari resin
2. Reaksi pertukaran ion dari resin dan larutan
3. Teradsorbnnya ion dari larutan ke dalam permukaan resin

Tahapan 1 dan 3 dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{dq}{dt} = k_D \cdot S \cdot (C - C_i^*) \dots\dots\dots (3)$$

dimana dq/dt adalah laju perpindahan (meq/L.s), k_D adalah koefisien perpindahan, S adalah luas permukaan total resin, C adalah konsentrasi ion Ca^{2+} pada bulk liquid dan C_i^* adalah konsentrasi Ca^{2+} pada interface.

Tahapan 2 dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(Q - q).C - k_2.q.(C_0 - C) \dots\dots\dots (4)$$

dimana q adalah konsentrasi ion Ca^{2+} dalam resin (meq/gram resin), C adalah konsentrasi ion Ca^{2+} dalam larutan (meq/L), Q adalah kolom pada waktu t , C_0 adalah konsentrasi ion Ca^{2+} dalam larutan mula – mula (meq/L), dan k_1 - k_2 adalah konstanta laju reaksi.

Karena tahapan – tahapan tersebut berlangsung secara seri, maka harus ditentukan dulu mana tahapan yang mengontrol dari percobaan agar diperoleh persamaan desain yang tepat beserta koefisien perpindahan massanya.

Adsorpsi Isothermal

Adsorpsi isothermal adalah hubungan keseimbangan antara konsentrasi dalam fase liquid dan konsentrasi dalam partikel adsorben pada suhu tertentu. Ada beberapa jenis persamaan untuk adsorpsi isothermal, persamaan Langmuir : (Warren L. Mc. Cabe,et. 1986)

$$W = bc / (1 + Kc) \dots\dots\dots (5)$$

dimana : W = jumlah adsorbat
 c = konsentrasi solut dalam fluida
 b dan K = konstanta

Persamaan Freundlich :

$$W = b c^m \dots\dots\dots (6)$$

dimana $m < 1$, biasanya lebih sesuai terutama untuk adsorpsi dari liquid. Kasus isothermal yang menguntungkan adalah adsorpsi irreversible dimana jumlah yang teradsorb tidak bergantung pada konsentrasi sampai pada harga yang sangat rendah. Beberapa sistem, umumnya gas menunjukkan gejala berkurangnya kualitas yang diadsorb pada suhu yang

lebih tinggi, dan tentu saja adsorbat dapat dikeluarkan lagi dengan menaikkan suhunya. Namun bila adsorpsi tersebut bersifat irreversible, maka desorpsinya akan memerlukan suhu yang jauh lebih tinggi daripada bila isothermal linier.

Adsorpsi solut dari larutan encer

Jika suatu adsorbent dicampur dengan larutan biner, adsorpsi baik solut maupun solvent akan terjadi. Karena total adsorpsi tidak dapat diukur, maka adsorpsi solut yang ditentukan. Prosedur umum adalah menggunakan volume larutan dengan berat adsorbent yang diketahui, V (volume larutan/ massa adsorbent). Karena terjadi adsorpsi solut, konsentrasi solut dalam liquid akan menurun dari konsentrasi awalnya menjadi C^* (massa solut/volume liquid). Dengan mengabaikan perubahan volume dalam larutan, adsorpsi solutnya adalah $V(C_0 - C^*)$. Pernyataan ini berlaku untuk larutan encer dan fraksi dari pelarut yang dapat diserap kecil.

Pada range konsentrasi yang kecil dan khususnya untuk larutan encer, adsorpsi isothermal sering dinyatakan secara empiris dengan persamaan Freundlich : (Treyball, 1993)

$$C^* = k [V (C_0 - C^*)]^n \dots\dots\dots (7)$$

dimana : $V (C_0 - C^*)$ = massa solut yang teradsorb/massa adsorbent
 k dan n = konstanta

Persamaan diatas dapat dinyatakan dalam bentuk grafik, plot konsentrasi solut pada kesetimbangan vs massa solut teradsorb/massa adsorbent dalam koordinat logaritmik. Hasil dari plot grafik berupa garis lurus dengan slope n dan intercept $\log k$.

Koefisien perpindahan massa

Oleh karena flux perpindahan massa dan luas interfacial antara liquid dan solid tidak dapat ditentukan secara langsung dalam percobaan (yang dapat ditentukan hanya laju dan luas total interfacial), maka koefisien perpindahan massa dinyatakan sebagai laju perpindahan massa dibagi volume packing yang disebut sebagai koefisien perpindahan massa overall volumetrik. (Nachod FC, 1956)

Laju perpindahan massa per satuan luas dinyatakan sebagai berikut :

$$N_A = K_c (C_{A,L} - C_A^*) \quad \dots\dots\dots (8)$$

Laju perpindahan massa oleh F.C Nachod dinyatakan dalam koefisien perpindahan massa, sebagai berikut

$$dq/dt = k_D S (C - C_i^*) \quad \dots\dots\dots (9)$$

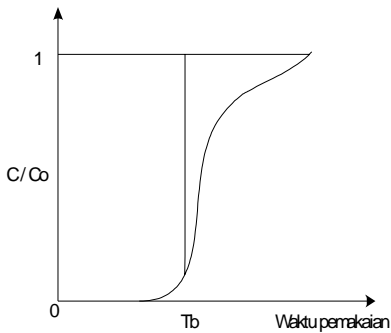
dimana $k_D S$ adalah koefisien perpindahan massa volumetrik fase liquid dalam basis berat dan C serta C_i^* adalah konsentrasi setiap saat pada fase liquid dan konsentrasi pada saat setimbang di permukaan solid.

Kurva Breakthrough

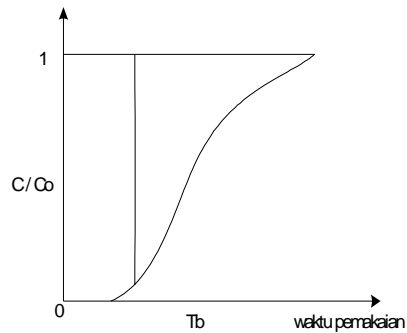
Kurva breakthrough merupakan kurva yang biasanya digambarkan dengan fraksi konsentrasi terhadap waktu, yang menunjukkan profil mekanisme perpindahan massa yang dapat diramalkan dan digunakan dalam perhitungan untuk fluida yang keluar dari bed. Biasanya kurva ini dipakai di dalam industri khususnya untuk menentukan kapan resin harus diganti untuk diregenerasi kembali. (Treyball, 1993)

Titik Breakpoint

Titik Breakpoint adalah nilai batas yang diijinkan (perbandingan antara konsentrasi ion Ca^{2+} dalam liquid masuk terhadap konsentrasi ion Ca^{2+} dalam liquid keluar bed resin. Nilai maksimum yang diijinkan adalah 0,05 – 0,1, bila nilai ini terlampaui maka aliran dihentikan. (Treyball, 1993)



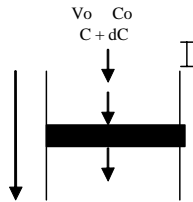
Gambar 2.1
Kurva break through untuk zone perpindahan massa sempit [Mt. Cabe, halaman 694]



Gambar 2.2
Kurva break through untuk zone perpindahan massa lebar

Landasan teori

Laju perpindahan massa pada adsorpsi



Gambar 2.3. Proses Adsorpsi pertukaran ion

in – out = laju perpindahan massa ion exchange

$$\epsilon dL \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \epsilon) dL \rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = V_o C - V_o (C + dC) \dots (10)$$

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \epsilon) \rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = - V_o \frac{\partial C}{\partial L} \dots (11)$$

dimana : ϵ : void fraction permukaan luar bed

$1 - \epsilon$: fraksi partikel

Untuk adsorpsi liquid-solid, akumulasi dalam fluida diabaikan dibandingkan akumulasi dalam solid. Proses perpindahan massa biasanya dinyatakan dalam koefisien perpindahan massa overall.

$$\text{Laju perpindahan massa } Ca^{2+} = N_A dA$$

$$\rho_p (1 - \epsilon) dV_b \frac{\partial W}{\partial t} = K_c (C - C^*) dA$$

$$\rho_p (1 - \epsilon) S dL \frac{\partial W}{\partial t} = K_c (C - C^*) a S dL$$

$$\rho_p (1 - \epsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a (C - C^*) \dots \dots \dots (12)$$

dimana :

- C^* : konsentrasi pada saat kesetimbangan
- A : luas total permukaan partikel dalam bed, $dA = a S dL$
- S : luas penampang bed
- a : luas total permukaan partikel per volume total partikel

Dengan menganggap partikel berbentuk bola, maka $A = \pi D_p^2$, $V = \frac{1}{6}(1-\epsilon) \pi D_p^3$

Sehingga :

$$a = \frac{A}{Vp} = \frac{\pi D_p^2 (1 - \epsilon)}{\frac{1}{6} \pi D_p^3}$$

$$a = \frac{6(1 - \epsilon)}{D_p}$$

Dari persamaan (11) dan (12), maka persamaan ditulis sebagai berikut

$$: -v_o \frac{\partial C}{\partial L} = K_c a (C - C^*)$$

$$-v_o \int_{C_o}^C \frac{dC}{C - C^*} = K_c a \int_0^L dL$$

$$\ln \frac{C_o - C^*}{C - C^*} = K_c a \frac{L}{v_o} \dots \dots \dots (13)$$

sehingga dari persamaan (13) didapatkan :

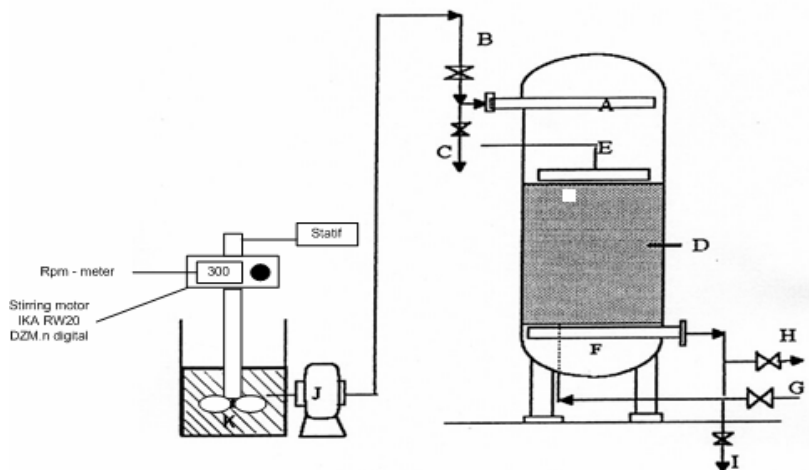
$$K_a = -\ln \left[\frac{C - C^*}{C_0 - C^*} \right] \times \frac{V_0}{L_T} \dots\dots\dots (14)$$

METODE DAN BAHAN PENELITIAN

Metode Penelitian

- Penentuan konsentrasi awal sampel yang mengandung Ca^{2+} .
- Penentuan konsentrasi kesetimbangan.
- Persiapkan alat percobaan seperti pada gambar. Masukkan resin untuk tinggi kolom tertentu. Lalu jalankan pompa peristaltik. Bersamaan umpan masuk kolom, stoptwatch mulai menghitung waktunya. Setiap 30 menit sampel ditampung dan dititrasi untuk menentukan konsentrasi Ca^{2+} setelah adsorpsi. Pengambilan berhenti saat Ca^{2+} dalam sampel sudah jenuh. Catat lama adsorpsi berlangsung. Kemudian ganti resin. Ulangi untuk tinggi resin tetap, alir yang tidak tetap, dan konsentrasi umpan yang tidak tetap.
- Penentuan konsentrasi Ca^{2+} setelah adsorpsi.

Gambar alat

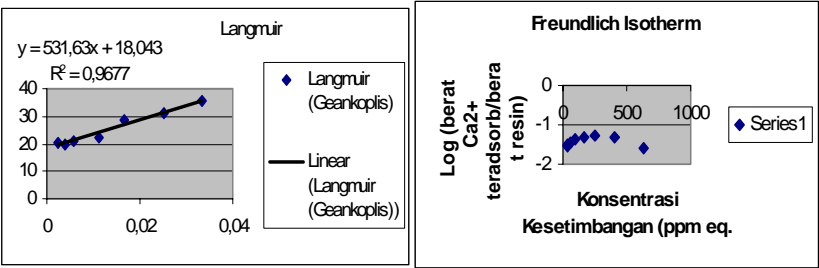


Bahan Penelitian

EDTA, Larutan buffer pH = 10 (campuran NH_4Cl dan NH_4OH pekat),
Larutan ZnSO_4 , EBT indikator (campuran EBT dan KCl padatan), Resin
kation Purolite C-100E, sampel (larutan CaCl_2).

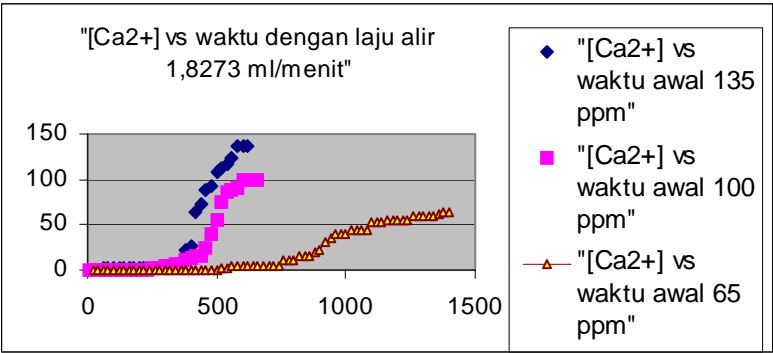
HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil percobaan data batch dapat dilihat bahwa pada proses ion exchange ini model yang cocok adalah Langmuir Isotherm, dimana ini dapat diterangkan dari proses yang melibatkan penukaran ion pada resin, sehingga semestinya memang resin ini *mono-layer*.

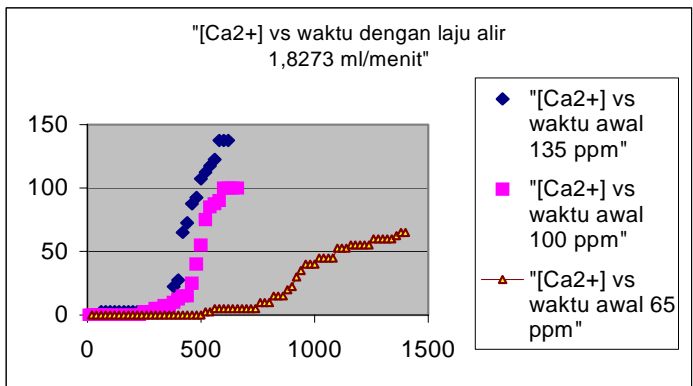


Grafik 1. Kurva Langmuir Adsorption Isotherm - Grafik 2. Kurva Freundlich Adsorption Isotherm

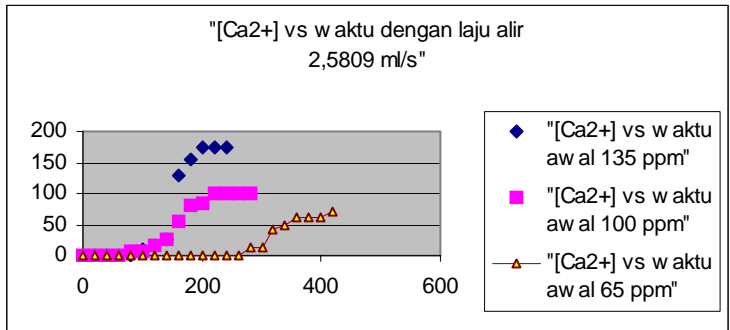
Dari Grafik no 3 sampai dengan 5 dapat dilihat bahwa trend untuk kurva breakthrough adalah : untuk laju alir umpan yg sama, bila konsentrasi umpan naik, waktu breakpoint dan breakthrough semakin singkat (slope konsentrasi terhadap waktu makin tajam).



Grafik 3. Kurva Breakthrough untuk laju alir 1.2459 ml/menit

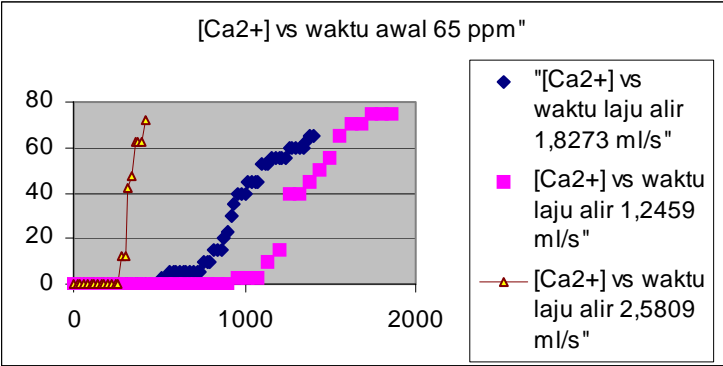


Grafik 4. Kurva Breakthrough untuk laju alir 1.8273 ml/menit

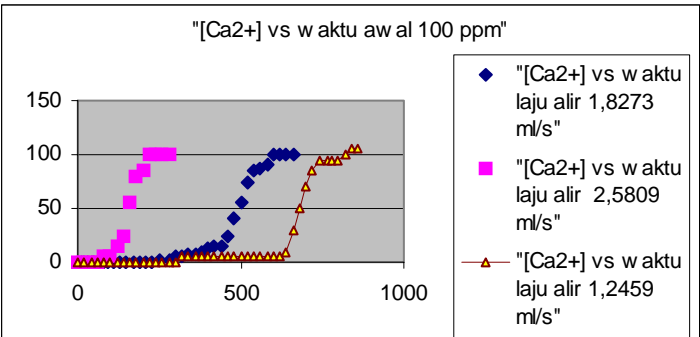


Grafik 5. Kurva Breakthrough untuk laju alir 2.5809 ml/menit

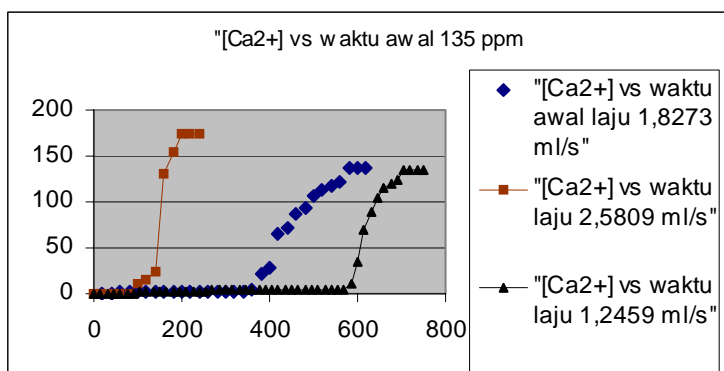
Dari grafik no 6 sampai dengan 8 dapat dilihat bahwa trend untuk kurva breakthrough adalah: untuk konsentrasi umpan yang sama, makin besar laju alir umpan, makin cepat waktu breakpoint dan breakthrough (slope konsentrasi terhadap waktu makin tajam).



Grafik 6. Kurva Breakthrough untuk konsentrasi awal 65 ppm



Grafik 7. Kurva Breakthrough untuk konsentrasi awal 100 ppm



Grafik 8. Kurva Breakthrough untuk konsentrasi awal 135 ppm

Dapat dilihat dari data yang diperoleh bahwa masih belum nampak data optimum yang memberikan nilai kca terbesar, karena trend menunjukkan konsentrasi umpan makin rendah dan laju alir umpan makin rendah menghasilkan nilai kca yang makin tinggi.

Dari perhitungan kca, dapat disimpulkan bahwa utk pengukuran pada waktu yg sama, konsentrasi umpan yang sama, maka makin besar laju alir umpan, kca makin kecil, karena waktu kontak yang semakin kecil. Nilai kca untuk laju alir umpan dan pengukuran pada waktu yang sama, pada konsentrasi yang semakin besar, nilai kca makin kecil. Ini dikarenakan semakin tinggi konsentrasi mempersulit molekul untuk bergerak dan berdifusi.

Dari Grafik no 3 s.d 8 dapat dilihat bahwa trend untuk kurva breakthrough adalah : untuk laju alir umpan dan konsentrasi umpan yang sama, semakin lama kca akan mengecil, jadi dengan semakin lama waktu pemakaian resin, makin kecil nilai kca, karena driving force yang makin kecil pada proses transfer massa (konsentrasi Ca^{2+} di resin semakin mendekati jenuh).

Perbandingan hasil perhitungan k_{ca} dari persamaan empiris (Geankoplis, edisi 1, halaman 437) yaitu sebesar $5.92e(-4)$ dengan nilai k_{ca} rata-rata dari percobaan yaitu pada nilai $3.57e(-4)$ cm/detik, dengan perbedaan 40 %. (mass transfer to packed bed)

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Koefisien perpindahan massa didapatkan antara 0,01 – 0,1 cm/s.
Semakin naik konsentrasi Ca^{2+} pada laju alir yang konstan harga K_{ca} semakin naik, dan pada laju alir yang semakin naik didapatkan harga K_{ca} semakin turun.
2. Semakin tinggi konsentrasi awal Ca^{2+} maka waktu yang dibutuhkan untuk regenerasi semakin pendek dan semakin tinggi konsentrasi awal Ca^{2+} maka waktu breakpointnya juga semakin pendek

DAFTAR PUSTAKA

1. Cussler, E.L., (1988), "Mass Transfer in Fluid System", edisi ke-1, Press Syndicate of the University of Cambridge, New York.
2. Geankoplis, Cristie J., (1995), "Transport Process and Unit Operation", edisi ke-3, Allyn and Bacon Book Company.
3. Greenberg Arnold E., (1992), "Standard Method For The Examination of Water and Wastewater", edisi ke-18, American Public Health Association Water Environment Federation.
4. Louis Meites, (1968) "Handbook of Analytical Chemistry", edisi ke-1, Polytechnic Institute of Brooklyn, Mc. Graw Hill Book Company.
5. Nachod F.C., (1956), "Ion Exchange Technology", Academic Press Inc. Publisher, New York.

6. P.V. Danckwerts, F.R.S., (1970), "Gas-Liquid Reactions ", Mc Graw Hill Book Company.
7. Reynold Tom D., (1982), "Unit Operations and Processes in Environmental Engineering", Cole Engineering Division Monterey, California.
8. Treybal Robert E., (1981), "Mass Transfer Operation", edisi ke-3, Mc Graw Hill Book Company.
9. Warren L. McCabe, et.al.,(1993), "Unit Operations of Chemical Engineering", Edisi ke-5, McGraw-Hill, Inc
10. [http // env.hannam.ac.kr/MINTMAN/ix_eqlh.htm](http://env.hannam.ac.kr/MINTMAN/ix_eqlh.htm)